

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-007417

(43)Date of publication of application : 11.01.1989

(51)Int.Cl.

H01B 13/00  
B28B 1/00  
// H01B 12/04

(21)Application number : 62-160927

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 30.06.1987

(72)Inventor : HONMA HIROYUKI  
NAGANO KYOICHI  
MORIMOTO YUTAKA  
IZUMI SHINGO  
MATSUDA SHOICHI

## (54) MANUFACTURE OF SUPERCONDUCTIVE WIRE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a superconductive wire having very high degree of filling, uniformity, and excellent superconductivity by shrinking a metal tubing filled with superconductive substance of ceramic type, subjecting it to isotropic pressure processing, and performing heat treatment for giving superconductivity.

**CONSTITUTION:** Powder of superconductive material of ceramic type is baked preliminary to form an appropriate sintering, and this pulverized/granular substance is put in a metal tube, which is subjected to cold shrinking, and wire given a specified dia. is sent to an isotropic pressure processing stage. The wire incl. superconductive substance undergoes isotropic pressure processing at a hot isotropic pressure pressurization facility in a desired pressurized condition (for ex., over 1000kgf/cm<sup>2</sup>) and at a certain temp. (for ex., over 600° C), and is subjected to a heat treatment for giving superconductivity. Thus the superconductive material in metal tubing is treated in uniform condition to accomplish superconductivity with less dispersion.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-7417

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 昭和64年(1989)1月11日  
 H 01 B 13/00 HCU Z-8222-5E  
 B 28 B 1/00 ZAA H-6865-4G  
 // H 01 B 12/04 ZAA 7227-5E 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 超電導線材の製造法

② 特 願 昭62-160927

② 出 願 昭62(1987)6月30日

⑦ 発 明 者 本 間 弘 之 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社  
 第2技術研究所内  
 ⑦ 発 明 者 永 野 恭 一 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社  
 第2技術研究所内  
 ⑦ 発 明 者 森 本 裕 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社  
 第2技術研究所内  
 ⑦ 発 明 者 泉 真 吾 福岡県北九州市戸畑区大字中原46-59 新日本製鐵株式会  
 社戸畑プラント製作所内  
 ① 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号  
 ⑧ 代 理 人 弁理士 矢 蒼 知之 外1名  
 最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

超電導線材の製造法

## 2. 特許請求の範囲

セラミックス系超電導線材の製造に当たり、セラミックス系超電導物質が充填された金属管の縮小加工を行なった後、等方圧加工処理を施してから超電導特性を付与する熱処理をすることを特徴とする超電導材料の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は超電導線材の製造法、特に磁気浮上列車、医療診断用断層撮影装置、核融合炉、電力貯蔵、電気回転機(モータ、発電機)などの超電導磁石材料として最適な超電導線材の製造法に関するものである。

(従来技術とその問題点)

超電導材料を磁気浮上列車、医療診断用断層撮影装置、核融合炉、電力貯蔵、電気回転機などの超電導磁石の巻き線材料として使用するために

は、長尺線材を必要とし、かつ強力な磁力を流るために大きな電流を流せることが必要である。しかしながら、最近発見が相次いでいる高温超電導材料はいずれもセラミックス系であり、セラミックスは金属と異なり展延性を有せず線状に直接加工することは不可能である。

従来においても超電導線を製造する技術として、金属管に超電導物質を充填してこれを縮小加工する方法があるが、この方法では超電導物質の充填度を高めることが出来ず、超電導線としての特性が十分に得られない問題点があった。

本発明はこのような現状に鑑みなされたもので、特にセラミックス系超電導物質の充填度を上げると共に、高い臨界電流密度を有するセラミックス系超電導線材の製造方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段・作用)

このような目的を達成するための本発明の製造法は、次の如く構成する。すなわち、

セラミックス系超電導線材の製造に当たり、セ

ラミックス系超電導物質が充填された金属管の縮小加工を行なった後、等方圧加工処理を施してから超電導特性を付与する熱処理をすることを特徴とする超電導材料の製造法である。

本発明では、縮小加工後に等方圧加工処理を施してから熱処理することから、金属管内の超電導物質が均質な状態で処理が行なわれ、バラツキの少ない超電導特性が得られる。

以下本発明方法を具体的に説明する。

まず、本発明においては、所望のセラミックス系超電導材料の粉末を予備的に焼成して適宜の焼結体をつくり、この粉粒体を金属管に充填する。この金属管は最終的な線材径よりも大径のもので、例えばロール成形法にて帯状材料より順次断面円形に成形し、その両縁部を溶接して製作する。なお、金属管への上記粉粒体の充填は、前述したの成形途中或は溶接後の任意の段階で行なえばよく、場合によってはこれらの各工程を全て連続的に行なうことも可能である。勿論、金属管の製作及びそれへの粉粒体の充填は他の公知の方法

値を温度制御装置5に入力して制御信号を前記ヒータ電源8へ出力するようにしている。

このHIP設備にて超電導物質を含む線材は、所望の加圧状態（例えば1000kgf/cm<sup>2</sup>以上）及び温度（例えば500℃以上）で等方圧加圧処理される。

（発明の効果）

以上説明した本発明方法によれば、充填度が極めて高く、しかも均質かつ優れた超電導特性を呈する超電導線材を得ることができ、その産業上の効果は極めて大きい。

（実施例）

実施例1

原子数比でY : Ba : Cu = 1 : 2 : 3である酸化物系超電導予備焼結体の粉粒体を、金属管に充填し、冷間で金属管の外径を12.7mmまで圧延し、さらにダイス線引きによって外径を1.0mmに縮小加工し線材とした。ただし、No.2,4のみは12.7mmまで圧延後950℃で中間焼鈍してからダイス線引きを行なった。その後、No.1,2の線材を

によって実施しても良い。

次いで、粉粒体を充填した金属管は、冷間で縮小加工を施される。この縮小加工は、適宜の圧延機を用いて行なうが、より一層の外径の縮小を行なうには、例えばダイス線引き加工を圧延に引き続いて施せばよい。なお、ダイス線引き前に必要に応じ中間焼鈍工程を介在させることもできる。縮小加工により所要の径にされた線材は、次に等方圧加圧処理工程に送られる。

第1図は熱間等方圧加圧（HIP）手段の例を示すものであり、それ自体は公知のものである。上部に加圧部を有するHIP本体2の内周にはヒータ3が配置され、該ヒータ3は外部のヒータ電源8に接続されている。またHIP本体2の下部には気体導入用の配管9の一端が取付けられており、該配管9の他端はコンプレッサ6を介してガス源7に連結されている。HIP本体2の内部中心部には、被処理物1を収納する容器が配置される。さらに、HIP本体2内を所定の温度に維持するため、HIP本体2内に熱電対4を設置し、その測定

第1表に示す条件で第1図に示す設備を用いて中間的にHIP処理し、No.3,4についてはHIP処理をしないまま（第2図に示す抵抗加熱炉にて大気圧下で所定温度加熱する）、最終的にNo.1~4の線材から夫々20mサンプルを抽出し、950℃で8時間加熱処理して超電導線材とし、その電気的特性を通常の方法によって測定した。なお、電気的特性は4mごとに測定した。その結果を第2表に示す。

第1表

区 分	No	金属管 材質	HIP処理条件			
			雰囲気	温度 (℃)	圧力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	時間 (hr)
本発明	1	無酸化銅	Ar	850	1000	1
本発明	2	SUS 304	Ar	950	1500	1
比較例	3	無酸化銅	Ar	850	大気圧	1
比較例	4	SUS 304	Ar	950	大気圧	1

第2表

区分	No	77Kでの電気抵抗 (mΩ)	超伝導臨界温度 (K)	臨界電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	充填度 (%)
本発明	1	5サンプルとも 0	80~81	920	99~100
本発明	2	5サンプルとも 0	89~91	980	99~100
比較例	3	0, 0, 0.6, 0.9, 0	59~80	230	75~88
比較例	4	0.3, 0, 0, 0.2, 0	66~90	260	60~85

第3表

サンプル	CuO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	BaF <sub>2</sub>
A	32.0	15.1	52.9	—
B	34.0	16.1	—	49.9

第4表

区分	No	金属管 材質	サン プル No	HIP処理条件			
				雰囲気	温度 (°C)	圧力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	時間 (hr)
本発明	5	無酸化銅	A	Ar	650	1500	1
本発明	6	SUS 304	B	Ar	850	1500	1
比較例	7	無酸化銅	B	Ar	650	大気圧	1

第5表

区分	No	77Kでの電気抵抗 (mΩ)	超伝導臨界温度 (K)	臨界電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	充填度 (%)
本発明	5	5サンプルとも 0	89~91	975	99~100
本発明	6	5サンプルとも 0	88~91	955	99~100
比較例	7	0, 0.5, 0.6, 0.1, 0.2	51~80	230	75~85

本発明によるNo.1,2のサンプルは、サンプル線材の全長にわたり液体窒素温度(77K)で完全な超電導特性を示し、特性のパラッキがきわめて小さいことが明らかである。充填度もほぼ100%であった。一方、比較材においては超電導特性を示すものの、特性のパラッキが本発明に係るものに比較して大きく、また充填度も満足すべきものではなく、工業製品として問題がある。

## 実施例2

第3表に示す超電導材料の原料を予備焼成し、得られた粉粒体を金属管に充填し、冷間で金属管の外径を12.7mmφまで圧延し、されにダイス線引きによって外径を縮小加工し線材とした。その後、第4表に示す条件で中間的にHIP処理をし、電気的特性を通常の方法によって測定した。なお、No.5の線材についてはHIPの前に両端を電子ビーム溶接した。結果を第5表に示す。

第3、4、5表からわかるように、金属の炭酸塩、フッ化物等からなる超電導材料組成に配合した粉粒体を含む線材をあらかじめHIP処理してから熱処理をすると、安定した特性を示す超電導線材が得られることが判明した。これに対し、比較例に示すように、大気圧のAr雰囲気中で予備処理を行っても、超電導特性は改善されない。

このように、等方圧加圧による予備処理によって、密度の高い均質な超電導線材が安定して製造できることが明かとなった。

なお、上記実施例は超電導セラミックスをY-Ba-Cu酸化物としており、また、外皮金属も単一のものを用いているが、これは単なる一例に過ぎず、他の組成、例えばLa-Sr-Cu酸化物超電導セラミックスなどを用いても実施できる。また、金属外皮として内側をステンレス、外層を銅とした複金属管を用いても同様に実施できる。また、上記超電導線を多芯化した場合にも実施できる。

## 4.図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を実施するためのHIP処理設備の概要を示す説明図、第2図は従来の大気圧での加熱設備を示す説明図である。

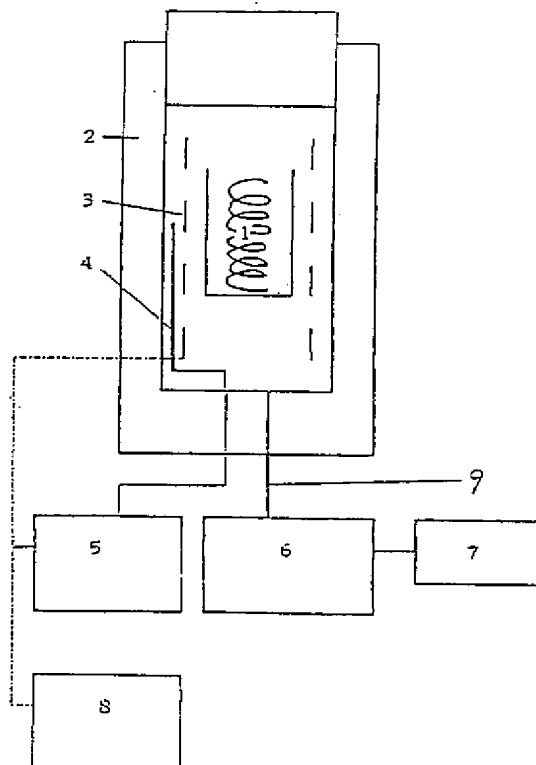
1…被処理物、2…HIP本体、3…ヒータ、4…熱電対、5…温度制御装置、6…コンプレッサ、7…ガス源、8…ヒータ電源、9…配管。

特許出願人 代理人

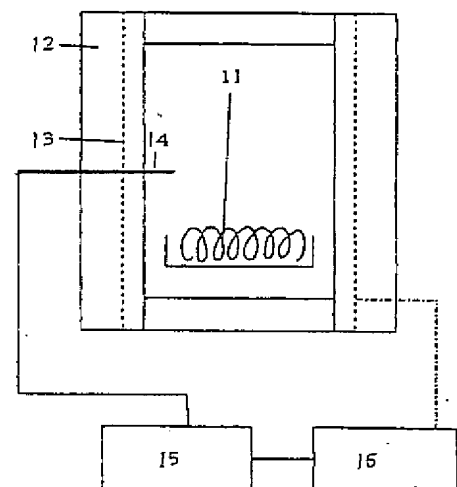
弁理士 矢 薙 知 之

(ほか1名)

第 1 図



第 2 図



第1頁の続き

②発明者 松田 昭一 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内